

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

Smith
#1 1/2
8-15-02
U.S. PTO
10/046072
01/16/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 1月17日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-008788

出 願 人

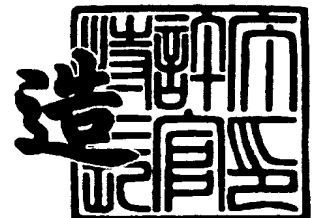
Applicant(s):

株式会社日本製鋼所

2001年12月 7日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3106336

【書類名】 特許願

【整理番号】 H12187

【提出日】 平成13年 1月17日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C22C 14/00

【発明の名称】 高容量水素吸蔵合金とその製造方法

【請求項の数】 3

【発明者】

【住所又は居所】 北海道室蘭市茶津町4番地 株式会社日本製鋼所内

【氏名】 久保 和也

【発明者】

【住所又は居所】 北海道室蘭市茶津町4番地 株式会社日本製鋼所内

【氏名】 高橋 俊男

【発明者】

【住所又は居所】 北海道室蘭市茶津町4番地 株式会社日本製鋼所内

【氏名】 伊藤 秀明

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区有楽町1-1-2 株式会社日本製鋼所内

【氏名】 兜森 俊樹

【特許出願人】

【識別番号】 000004215

【氏名又は名称】 株式会社日本製鋼所

【代理人】

【識別番号】 100091926

【弁理士】

【氏名又は名称】 横井 幸喜

【電話番号】 03(5476)5707

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 020329

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710863

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高容量水素吸蔵合金とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $Ti_aCr_bMo_c$ で表わされる組成を有し、体心立方構造単相または体心立方構造を主相とする結晶構造を有することを特徴とする高容量水素吸蔵合金

ただし、式中、 a は 25～45 原子量%、 b は 30～65 原子量%、 c は 5～40 原子量%

【請求項2】 一般式 $Ti_aCr_bMo_cFe_d$ で表わされる組成を有し、体心立方構造単相または体心立方構造を主相とする結晶構造を有することを特徴とする高容量水素吸蔵合金

ただし、式中、 a は 25～45 原子量%、 b は 30～65 原子量%、 c は 5～40 原子量%、 d は 15 原子量%以下

【請求項3】 請求項1または2に記載の組成を有する材料に対し、1200～1500℃で1分～24時間加熱する熱処理を施し、該熱処理後、水冷以上の冷却速度で冷却することを特徴とする高容量水素吸蔵合金の製造方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水素貯蔵用材料、熱変換用水素吸収材料、燃料電池用水素供給用材料、Ni-水素電池用負極材料、水素精製回収用材料、水素ガスアクチュエータ用水素吸収材料等に用いられる水素吸蔵合金に関するものであり、特に室温付近で優れた特性を有する高容量水素吸蔵合金およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、水素の貯蔵・輸送用としてボンベ方式や液体水素方式があるが、これらの方式に代わって水素貯蔵合金を使った方式が注目されている。周知のように、水素貯蔵合金は水素と可逆的に反応して、反応熱の出入りを伴って水素を吸蔵、

放出する性質を有している。この化学反応を利用して水素を貯蔵、運搬する技術の実用化が図られており、さらに反応熱を利用して、熱貯蔵、熱輸送システム等を構成する技術の開発、実用化が進められている。代表的な水素吸蔵合金としては、 LaNi_5 、 TiFe 、 $\text{TiMn}_{1.5}$ 等がよく知られている。

各種用途の実用化においては、水素貯蔵材料の特性を一層向上させる必要があり、例えば、水素貯蔵量の増加、原料の低廉化、プラトー特性の改善、耐久性の向上などが大きな課題として挙げられている。中でもV、 TiVMn 系、 TiVCr 系合金などの体心立方構造（以下BCCと呼ぶ）の金属は、すでに実用化されている AB_5 型合金や AB_2 型合金に比べ大量の水素を吸蔵することが古くから知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、大量に水素を吸蔵するV、 TiVMn 系、 TiVCr 系合金などは高価なVを使用しなければならないため、Vを用いた水素貯蔵材料は原料費が高み、実用性に欠ける点がある。

また、V、 TiVMn 系、 TiVCr 系合金は 400cc/g 程度の水素を吸蔵することが知られているが、有効に吸蔵・放出できる水素量は、その半分程度であり、その他は水素と化合した固溶相として残存するため、効率が悪いという欠点もある。また、水素吸放出繰返しを行うと、合金の劣化率も大きく、水素吸放出繰返しのサイクル数が増すほど、平衡解離圧が大きく低下してしまうため実用材料として困難な面が多々あった。

【0004】

本発明は、上記課題を解決することを基本的な目的とし、Vを含有することなく常温で有効に水素を吸収、放出でき、従来材に比べても優れた水素吸蔵量ならびに有効水素移動量を示し、しかも優れた耐久性を示す水素吸蔵合金を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため本願発明の高容量水素貯蔵合金のうち第1の発明は、

一般式 $Ti_aCr_bMo_c$ で表わされる組成を有し、体心立方構造単相または体心立方構造を主相とする結晶構造を有することを特徴とする高容量水素吸蔵合金
ただし、式中、 a は 25 ～ 45 原子量%、 b は 30 ～ 65 原子量%、 c は 5 ～ 40 原子量%。

第 2 の発明の高容量水素貯蔵合金は、一般式 $Ti_aCr_bMo_cFe_d$ で表わされる組成を有し、体心立方構造単相または体心立方構造を主相とする結晶構造を有することを特徴とする高容量水素吸蔵合金

ただし、式中、 a は 25 ～ 45 原子量%、 b は 30 ～ 65 原子量%、 c は 5 ～ 40 原子量%、 d は 15 原子量%以下。

【 0 0 0 6 】

第 3 の発明の高容量水素吸蔵合金の製造方法は、請求項 1 または 2 に記載の組成を有する材料に対し、1200 ～ 1500℃ で 1 分 ～ 24 時間加熱する熱処理を施し、該熱処理後、水冷以上の冷却速度で冷却することを特徴とする。

【 0 0 0 7 】

以下に、本発明の組成および製造条件を規定した理由を説明する。

本発明は、上記のように Ti 、 Cr 、 Mo を構成元素とした三元系合金もしくは Ti 、 Cr 、 Mo に添加元素として Fe を添加した四元系合金からなるものであり、結晶構造として体心立方晶（以下適宜 BCC という）単相またはこれを主相（ BCC が体積率で 80% 以上）とする構造を有する。結晶構造がこれら以外であると良好なプラトー性が得られない。

ここで、 Ti の組成比を 25 ～ 45 原子量%（以下適宜 $at\%$ という）の範囲内とする。 Ti の組成比を 25 $at\%$ 未満にすると、初期活性化が困難になるとともに、水素吸蔵量が低下して実用的でなくなり、45 $at\%$ を越えると、プラトー性が悪化するため、 Ti の組成比を上記範囲内とする。なお、同様の理由で下限を 30 $at\%$ 、上限を 40 $at\%$ とするのが望ましい。

次に、 Cr の組成比は 30 ～ 65 $at\%$ の範囲内とする。 Cr の組成比を 30 $at\%$ 未満とすると、プラトー性が悪化し、65 $at\%$ を越えると水素吸蔵量および水素放出量が低下するため Cr の組成比を上記範囲内とする。なお、同様の理由で下限を 47 $at\%$ 、上限を 57 $at\%$ とするのが望ましい。

【0008】

MoはCrの一部を置換する元素として添加され、その置換量によって水素吸放出繰返し後のPCT特性変化の傾向が大きく異なる。図4に見られるように、Ti-Cr二元系合金にVを添加した合金（従来材：Ti₃₆at%Cr₅₃at%V₁₁at%）では、繰返しとともに吸収圧力、放出圧力が大きく低下するが（図4参照）、Moのみを添加した合金（発明材：Ti₃₆at%Cr₅₃at%Mo₁₁at%）では、圧力の低下が少ない（図5参照）。参考としてTiCrMoV四元系合金でMoとVの含有量を変化させると、Mo添加量が多い方が圧力変化が少ないことがわかる（図6、7参照）。特に、Mo添加量が多くなると、繰返し水素吸放出に伴う放出圧力の変化が少なく、システムに適用の際に非常に使いやすい合金となる。X線回折により、500回水素吸放出後の構造変化を測定したところ、Mo添加量が増大するほど、X線回折ピークが高くなることがわかった（図8参照）。これは組成中のMo量が増大するほど、水素吸放出繰返し後でも結晶性が高いことを意味している。つまり本発明材はMo添加によりBCC構造を安定化させるため、水素吸放出繰返し耐久性においても良好な特性を示すことがわかった。

【0009】

また、水素吸放出繰返し耐久性を考慮にいと、Moを添加した本発明材であるTiCrMo系合金は従来使用されているTiCrV系合金と比較して、水素吸放出繰返しによる平衡解離圧の変化が少なく、非常に使用しやすい合金である。ただし、Mo量は、40at%を越えて添加すると、最大水素吸蔵量が著しく減少し、一方、5at%未満とすると合金がBCC構造に安定化しづらくなる。したがってMo量は5～40at%とする。なお、同様の理由で下限を7at%、上限を10at%とするのが望ましい。

【0010】

またFeは平衡解離圧を調整するため所望により添加する。ただし、Fe添加量が15at%を越えると合金がBCCに安定化しないため15at%以下とする。なお、同様の理由で上限を7at%とするのが望ましい。

なお平衡解離圧の調整は組成中のTi/Cr比を変化させることによっても行

うことができる。

【0011】

また、TiCrV系BCC合金では酸素含有量が多いと、著しく水素化特性が悪化することが分かっている。含有酸素量が増加すると、平衡解離圧の上昇、水素吸蔵量の大幅な減少、プラトー平坦性の悪化等の影響が顕著に見られる。しかしTiCrMo系BCC合金では酸素含有量が比較的多くても、大きくて平坦なプラトー部を示す。参考として図10、11に酸素含有量が多い時と少ない時のTiCrMo合金による水素化特性の違いを示す。図10、11に見られるように、酸素含有量の違いにより平衡解離圧に違いがあり、プラトー幅も若干の違いはあるものの、どちらも比較的大きなプラトー部が得られており、TiCrMo合金はTiCrV合金よりも酸素に影響されない合金系であるといえる。

【0012】

上記したように、TiCrMo合金またはTiCrMoFe合金においても所定の組成を有し、かつBCC構造を単相もしくは主相として持つ合金であれば、TiCrV系合金と同様にフラットで大きなプラトー部を持つ特性が得られる（図1参照）。ただし、合金作製時の熱処理は1200～1500℃で行い、熱処理後の冷却速度は水冷以上であることが望ましい。このときの熱処理時間は1分以上であれば充分溶体化処理が可能で、良好な水素化特性が得られることを確認している（図1参照）。また、1300℃で3時間の熱処理を施した合金と本発明による1450℃で1分の熱処理を施した合金とを比較すると、ほぼ同様な特性を示すことから1分程度の熱処理でも優れた水素化特性を示すことがわかる（図2参照）。しかし、組成によっては、1200℃程度の熱処理ではBCC構造が得られず、水素化特性が悪化するものもある。図3に示す組成では1300℃の熱処理でも異相が析出し、特性が悪化している。したがって組成によって、本願請求の熱処理範囲内で適宜熱処理を行うことが必要となる。

【0013】

以上の結果から、熱処理条件は本発明範囲である熱処理温度が1200～1500℃において、ほぼ全ての組成でBCC単相を示し、熱処理時間が1分程度でも充分BCC単相が得られることがわかった。より良好な特性を得るためには、

熱処理は溶融しない程度のなるべく高温で溶体化処理することが望ましく、さらに熱処理時間はそのインゴットサイズに応じて、できるだけ短い熱処理時間でも十分に溶体化する。また熱処理後の冷却速度はBCC単相構造を得るためにもできるだけ早い冷却速度の冷却方法をとることが望ましいが、完全にBCC単相を得られなくても大きな特性劣化はない。図9にTi_{35.7}at%Cr_{53.6}at%Mo_{10.7}at%（量比でTiCr_{1.5}Mo_{0.3}、図1の合金組成と同様）のX線回折測定結果を示すが、37°、62°、75°付近に異相ピークが見られるが、水素化特性は図1に見られるように良好である。

なお、熱処理後の冷却は上記のようにできるだけ早い冷却速度が得られる冷却方法が望ましく、水冷以上で行うものとする。その方法としてはガス冷却または水冷による急冷やロール急冷が挙げられる。

【0014】

すなわち、本願発明によれば、Ti、Cr、Mo、Feの組成成分の作用により種々の温度範囲で水素を有効に吸放出させることができ、プラトー性も良好である上に、水素吸放出に対する合金の耐久性、特に平衡解離圧の変化に対して優れた特性を示す。そのため、水素の貯蔵・輸送効率が向上し、長期に渡って合金を使用する場合でも優れた有効水素移動量を保つことができる。

【0015】

【実施例】

以下に本発明の実施例を比較例と対比しつつ説明する。

Ti、Cr、Mo（Fe）の各成分原料を、それぞれ秤量して目標達成となるように配合した。この配合物を真空アーク溶解装置のるつぼ内に収納し、高純度Arガス雰囲気下でアーク溶解し、装置内で室温まで冷却して凝固させた。得られた合金は、大気中で50～200メッシュに粉碎して測定試料とし、各試料5gを圧力組成等温線測定装置内のステンレス鋼製反応容器内に封入した。

この測定試料に対しては、1200～1500℃の温度範囲で1分～24時間の熱処理を施し、その後、水冷した。

なお、上記試料を用いて水素吸蔵・放出特性を測定する前の処理として、活性化処理を行った。すなわち、前記反応容器内を減圧（約 10^{-5} kgf/cm²）

）排気しながら80℃にて約1時間加熱して脱ガスした後、同温度で50 kgf / cm² 圧の高純度水素を導入し、ついで20℃まで冷却した。このような処理によって試料は直ちに水素を吸蔵し始め、30分後には水素の吸蔵が完了した。さらに容器を80℃に加熱しながら排気して前記試料から水素を放出させた。これらの処理を複数回繰り返して活性化処理を終了した。

【0016】

次に各試料の水素吸蔵放出特性を測定した。すなわち容器温度を20℃に降下させ保持した後、容器内に高純度水素を所定量導入した。試料に水素が吸収され容器内の圧力が安定した後、容器内の水素圧力および定容積法を用いて試料に吸収された水素量を求めた。再び、所定量の水素を容器に導入し、圧力の安定後、水素圧力および水素吸収量を求めた。以下の操作を容器内の圧力が50 kgf / cm² となるまで繰り返し、水素圧力-吸収量-等温曲線を求めた。

上記のように、水素を各試料に50 kgf / cm² の圧力まで吸蔵させた後、反応容器を前記20℃に保持したままで、容器から所定量の水素を排出した。容器内の水素圧力が安定した後、容器内の圧力及び定容積法を用いて試料から放出された水素量を求めた。再び反応容器から所定量の水素を排出した。以上の操作を容器内の圧力が0.2 kgf / cm² となるまで繰り返し、水素放出過程における水素圧力-放出量-等温曲線を求めた（図1～図3）。

このP-C-T線図を種々温度においてプロットし、その平衡解離圧の変化を1/T（Tは温度、単位はK）に対してプロットすることにより合金の反応熱ΔH（kJ/mol H₂）を計算し、該結果を表1に示した。

【0017】

次に各試料の水素繰り返し吸放出に対する耐久性を測定した。各試料2gを耐久性評価試験装置内のステンレス鋼製反応容器内に封入し、上述と同様の活性化処理を施し、容器温度を20℃に降下させた。その後、上述の水素吸蔵放出特性測定法と同様な処理を繰り返し、P-C-T線図の比較により繰り返し回数に対する水素吸収量の変化を求めた（図4～図7）。

なお合金反応熱は表1に示すように本発明材の方が小さい値を示すことから、ヒートポンプ用よりも燃料電池用水素供給材として用いることが望ましい。また

一例として表2に $\text{TiCr}_{1.5}\text{V}_{0.3}$ （比較材）と $\text{TiCr}_{1.5}\text{Mo}_{0.3}$ （発明材）の最大水素吸蔵量と有効水素移動量の値を示す。表2のように本発明材は従来材と比較して、最大水素吸蔵量に対する有効水素移動量の割合が大きい。すなわち本発明材は合金の水素吸蔵能力を多く利用できている。さらに合金の最大水素吸蔵量が少ないため、従来材と比べ低膨張な合金であるといえる。これは水素貯蔵合金タンクの合金充填率アップやタンクの扱いやすさがアップすることにつながり、本発明材を用いることにより、より大きな水素貯蔵密度を達成することができる。

【0018】

【表1】

合金反応熱 ΔH (kJ/mol H_2)

試料 No.	合金組成	合金反応熱 $ \Delta H $ (kJ/mol H_2)
比較材	1 $\text{TiCr}_{1.5}\text{V}_{0.3}$	41.1081
	2 $\text{TiCr}_{1.4}\text{V}_{0.4}$	41.7538
発明材	3 $\text{TiCr}_{1.5}\text{Mo}_{0.3}$	25.2636
	4 $\text{TiCr}_{1.4}\text{Mo}_{0.4}$	24.8324

【0019】

【表2】

最大水素吸蔵量と有効水素移動量

試料	最大水素吸蔵量(cc/g)	有効水素移動量(cc/g)
比較材 $\text{TiCr}_{1.5}\text{V}_{0.3}$	391	220
発明材 $\text{TiCr}_{1.5}\text{Mo}_{0.3}$	288	200

【0020】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の水素吸蔵合金によれば、Ti、Cr、Mo、Feの組成成分の作用により種々温度範囲で水素を有効に吸放出させることができ、プラトー性も良好である上に、水素吸放出に対する合金の耐久性、特に平衡解

離圧の変化に対して優れた特性を示す。そのため、水素の貯蔵・輸送効率が向上し、長期に渡って合金を使用する場合でも優れた有効水素移動量を保つことができる。

このように本発明材は従来材であるTiCrV系合金と比較し、Vを使用しないということで安価であり、TiCrV系合金と同等の良好な水素化特性を示し、さらに繰返し水素吸放出による平衡解離圧の変化もほとんど無く、低膨張、低合金反応熱で、非常に使用しやすい良好な特性をもつ合金である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 $Ti_{36}Cr_{53}Mo_{11}$ (量比: $TiCr_{1.5}Mo_{0.3}$) の組成を持つ合金 (発明材) に対して1450℃、1分の熱処理後水冷処理を施した材料のP-C-T線図

【図2】 $Ti_{36}Cr_{53}Mo_{11}$ (量比: $TiCr_{1.5}Mo_{0.3}$) の組成を持つ合金 (発明材) に対して1450℃、1分もしくは1300℃、3時間の熱処理後水冷処理を施した材料のP-C-T線図

【図3】 $Ti_{36}Cr_{57}Mo_7$ (量比: $TiCr_{1.6}Mo_{0.2}$) の組成を持つ合金 (発明材) に対して1300℃、3時間の熱処理後水冷処理を施した材料のP-C-T線図

【図4】 $Ti_{36}Cr_{53}V_{11}$ (量比: $TiCr_{1.5}V_{0.3}$) 合金 (従来材) の水素吸放出繰返し後のP-C-T線図

【図5】 $Ti_{36}Cr_{53}Mo_{11}$ (量比: $TiCr_{1.5}Mo_{0.3}$) 合金 (発明材) の水素吸放出繰返し後のP-C-T線図

【図6】 $Ti_{36}Cr_{53}Mo_9V_2$ (量比: $TiCr_{1.5}Mo_{0.25}V_{0.05}$) 合金の水素吸放出繰返し後のP-C-T線図

【図7】 $Ti_{36}Cr_{53}Mo_2V_9$ (量比: $TiCr_{1.5}Mo_{0.05}V_{0.25}$) 合金の水素吸放出繰返し後のP-C-T線図

【図8】 $Ti_{36}Cr_{53}Mo_{11-x}V_x$ (量比: $TiCr_{1.5}Mo_{0.3-x}V_x$) 合金の水素吸放出繰返し後のX線回折測定結果

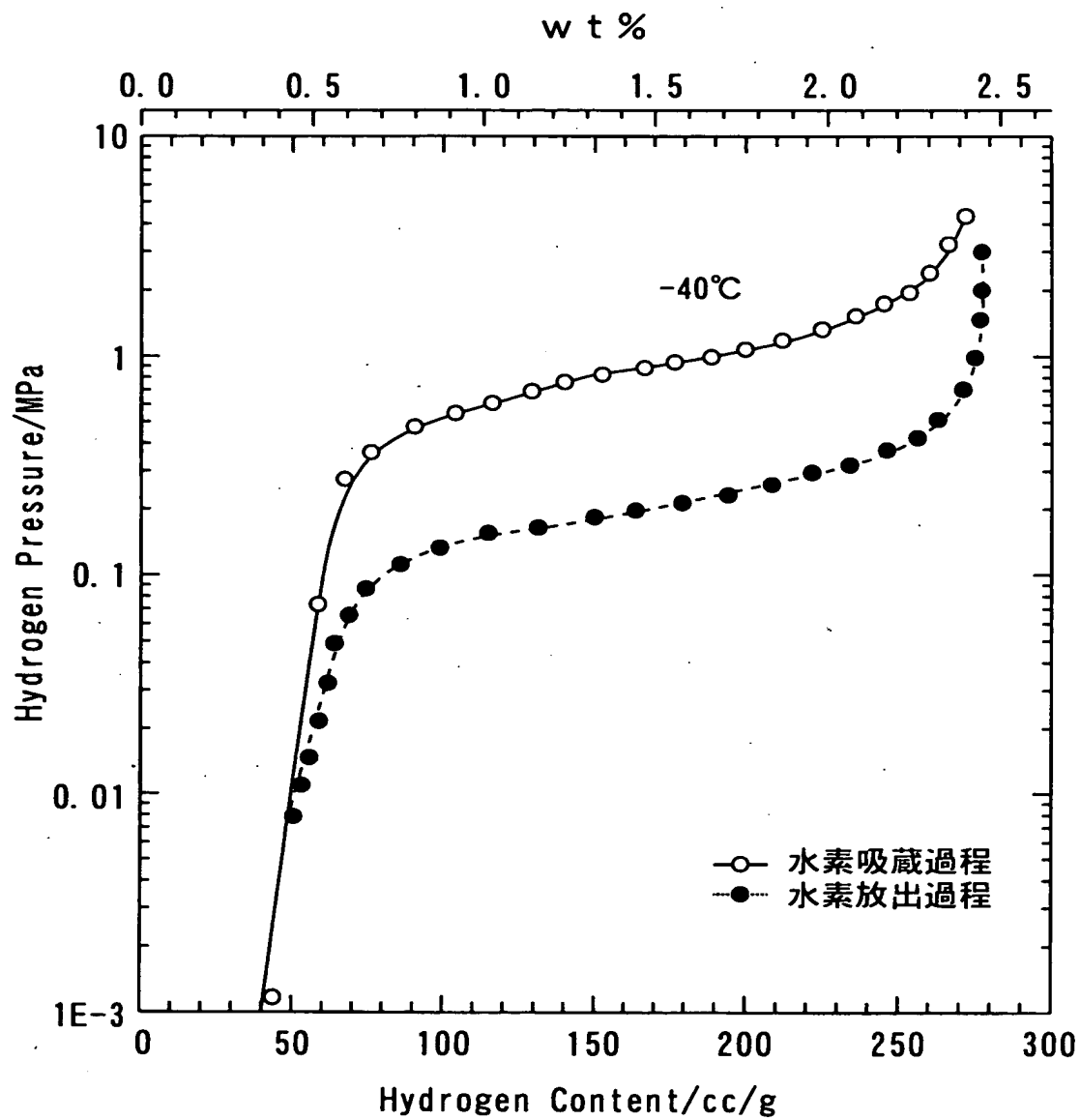
【図9】 $Ti_{36}Cr_{53}Mo_{11}$ (量比: $TiCr_{1.5}Mo_{0.3}$) 合金 (発明材) のX線回折測定結果

【図10】 $Ti_{36}Cr_{57}Mo_7$ (量比: $TiCr_{1.6}Mo_{0.2}$) 合金 (発明材) の酸素含有量が多い場合 (3250ppm) のP-C-T線図

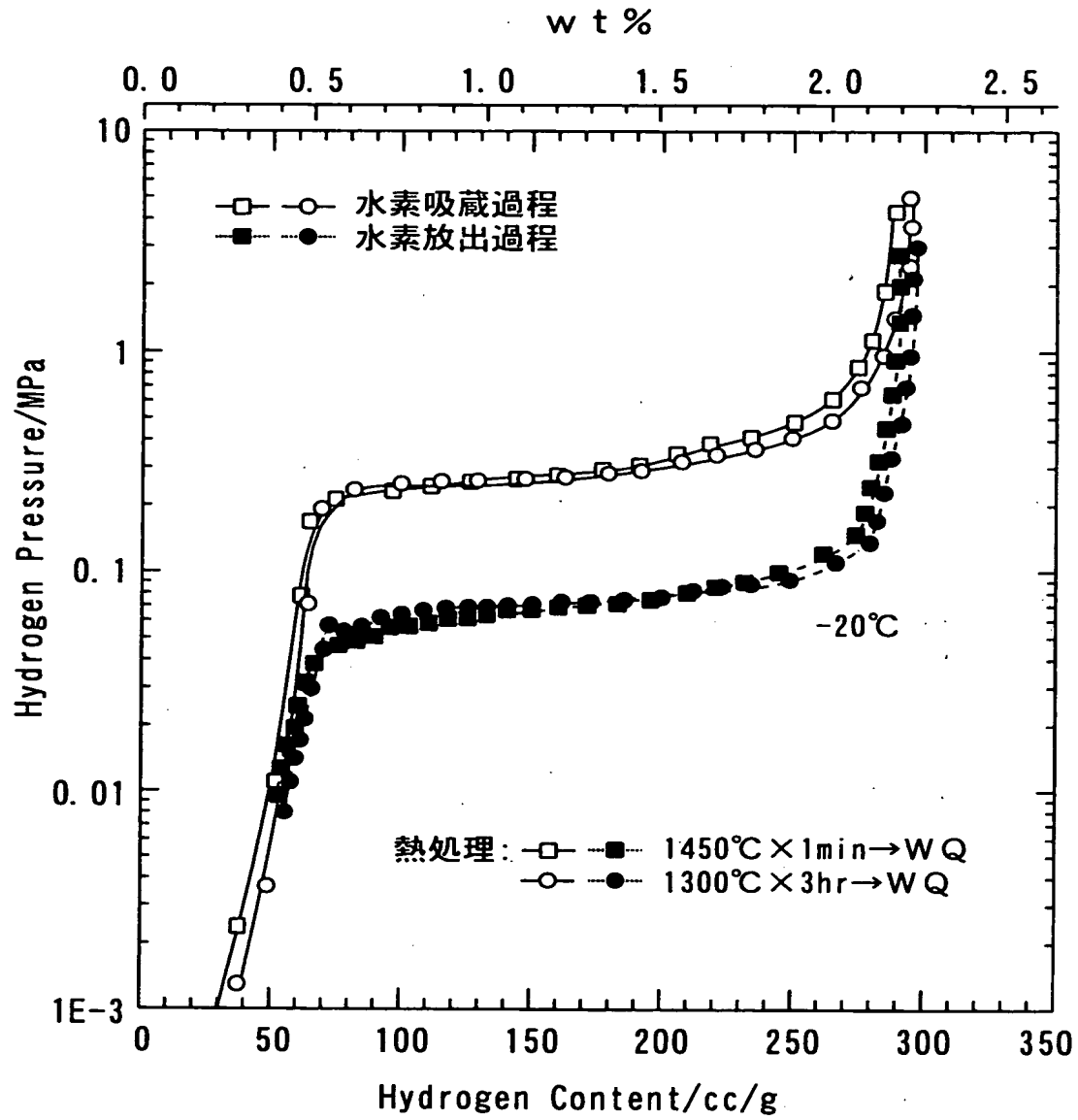
【図11】 $Ti_{36}Cr_{57}Mo_7$ ($TiCr_{1.6}Mo_{0.2}$) 合金 (発明材) の酸素含有量が少ない場合 (980ppm) のP-C-T線図

【書類名】 図面

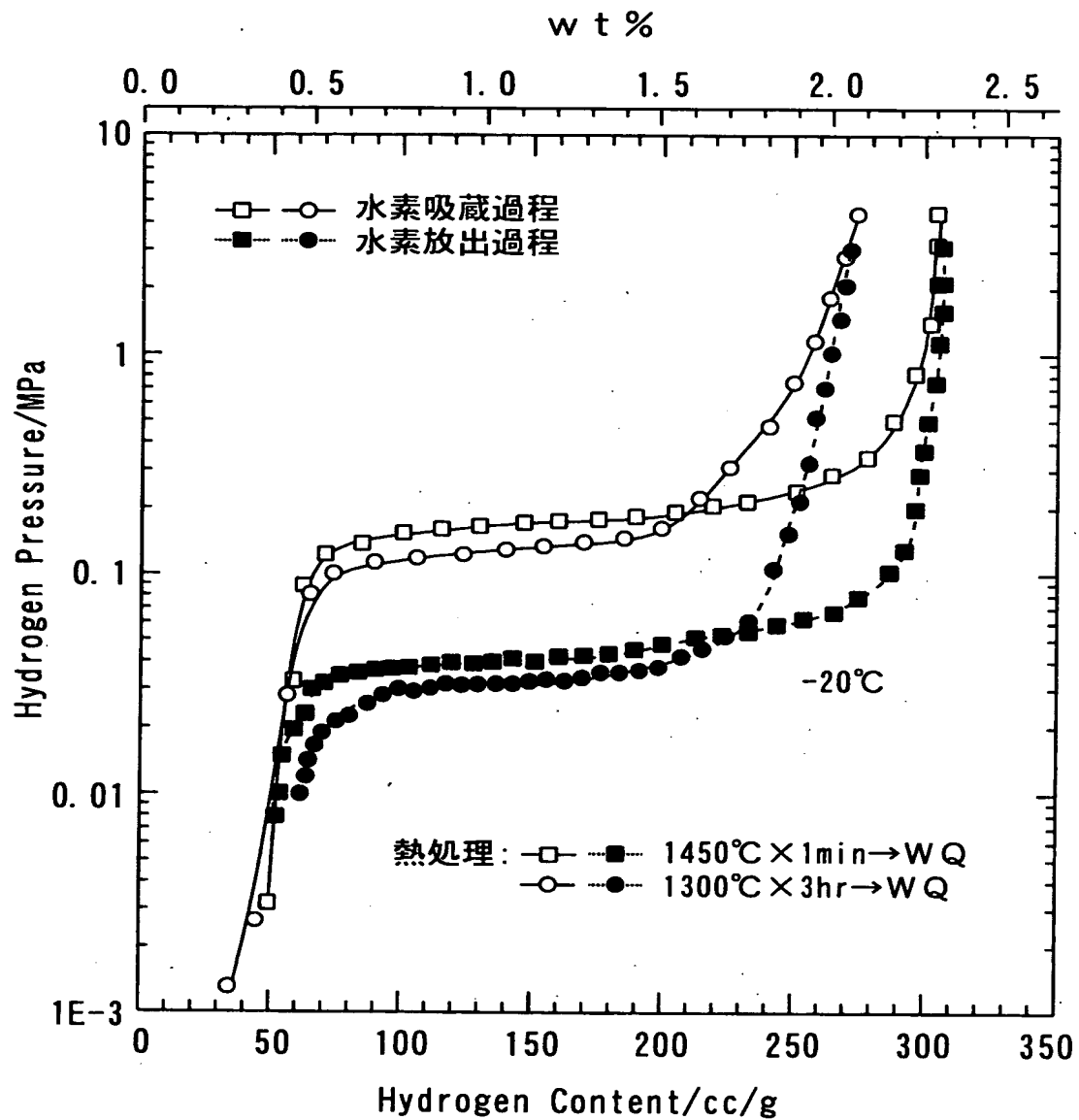
【図 1】



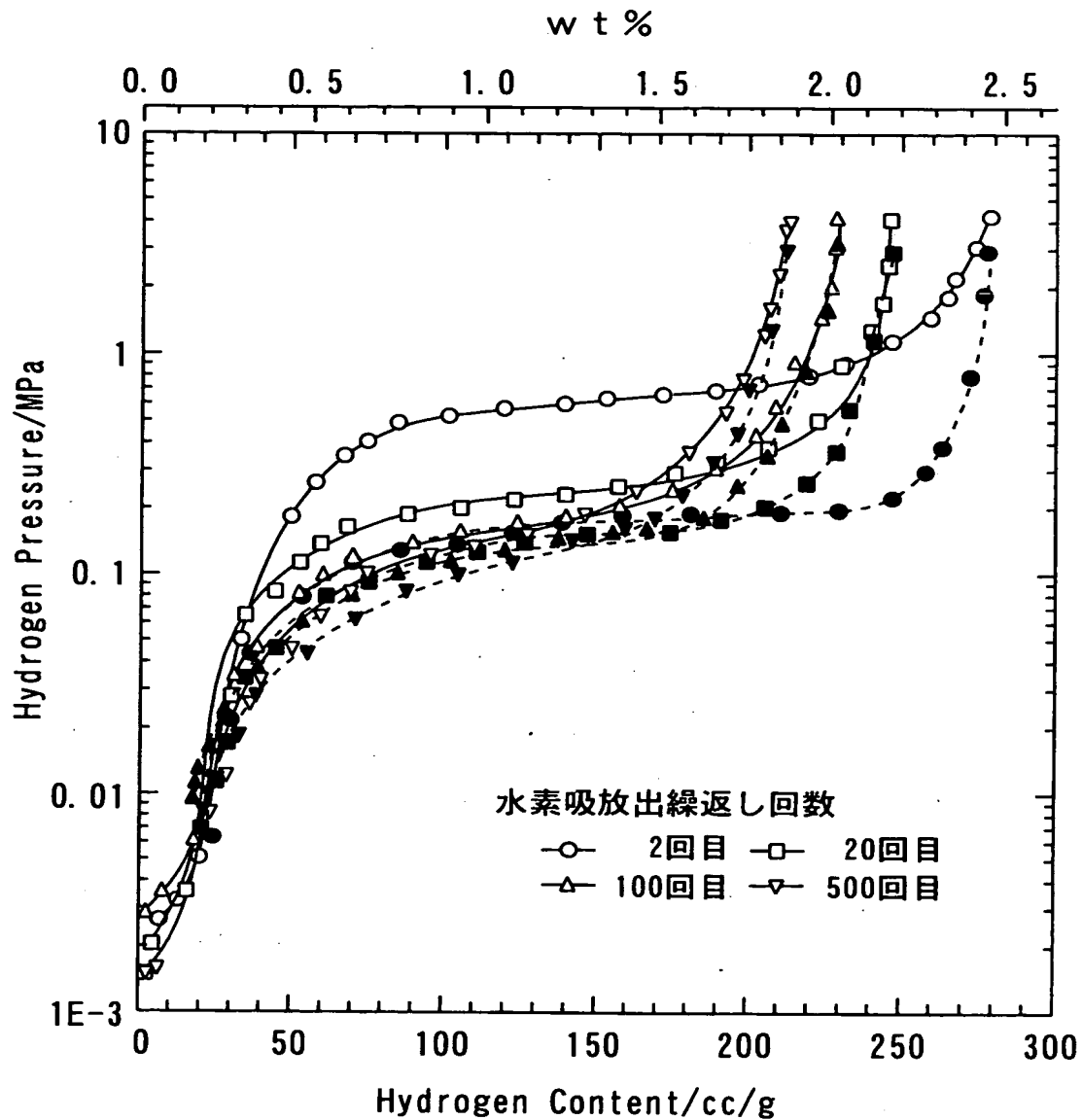
【图 2】



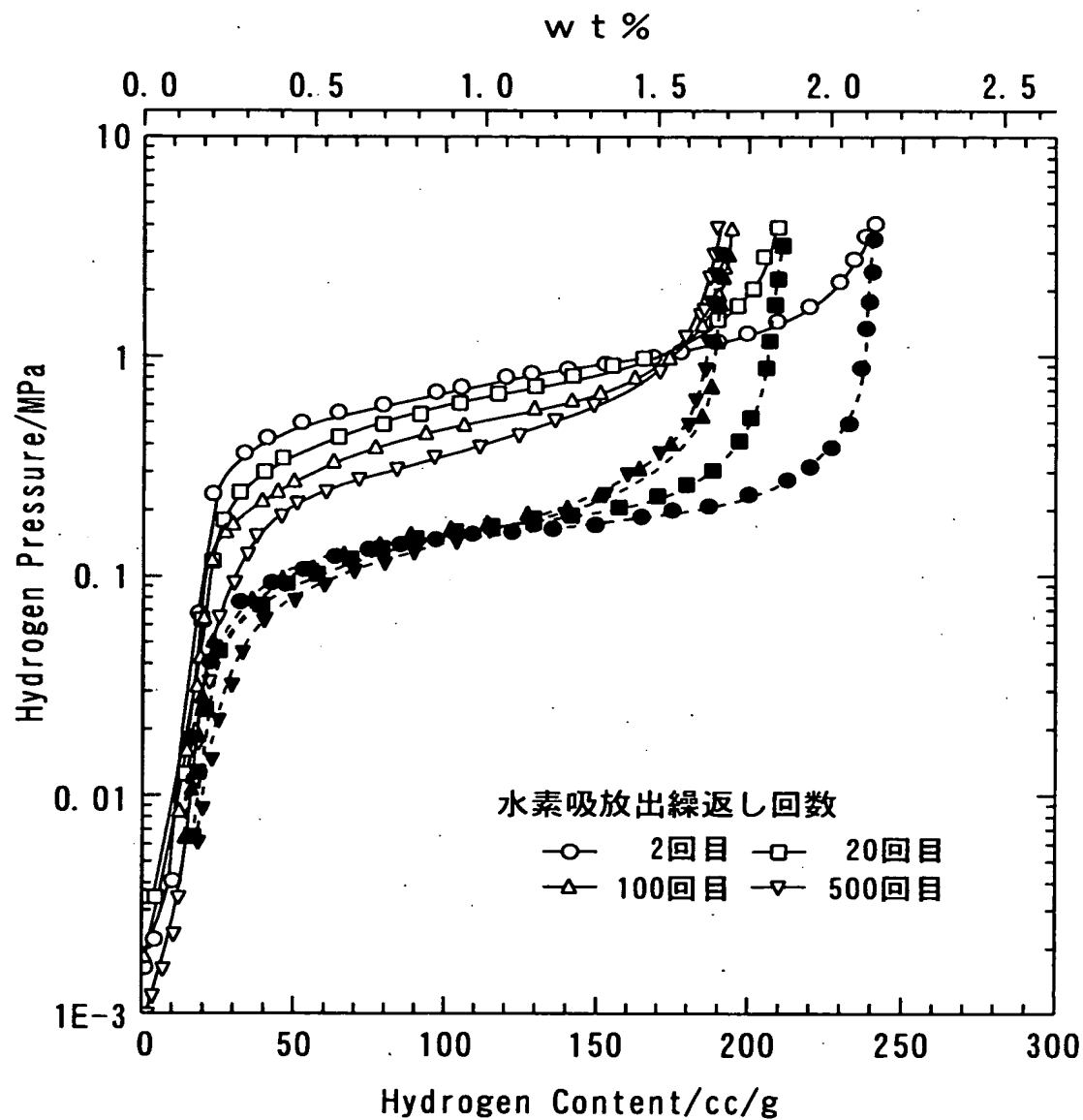
【図 3】



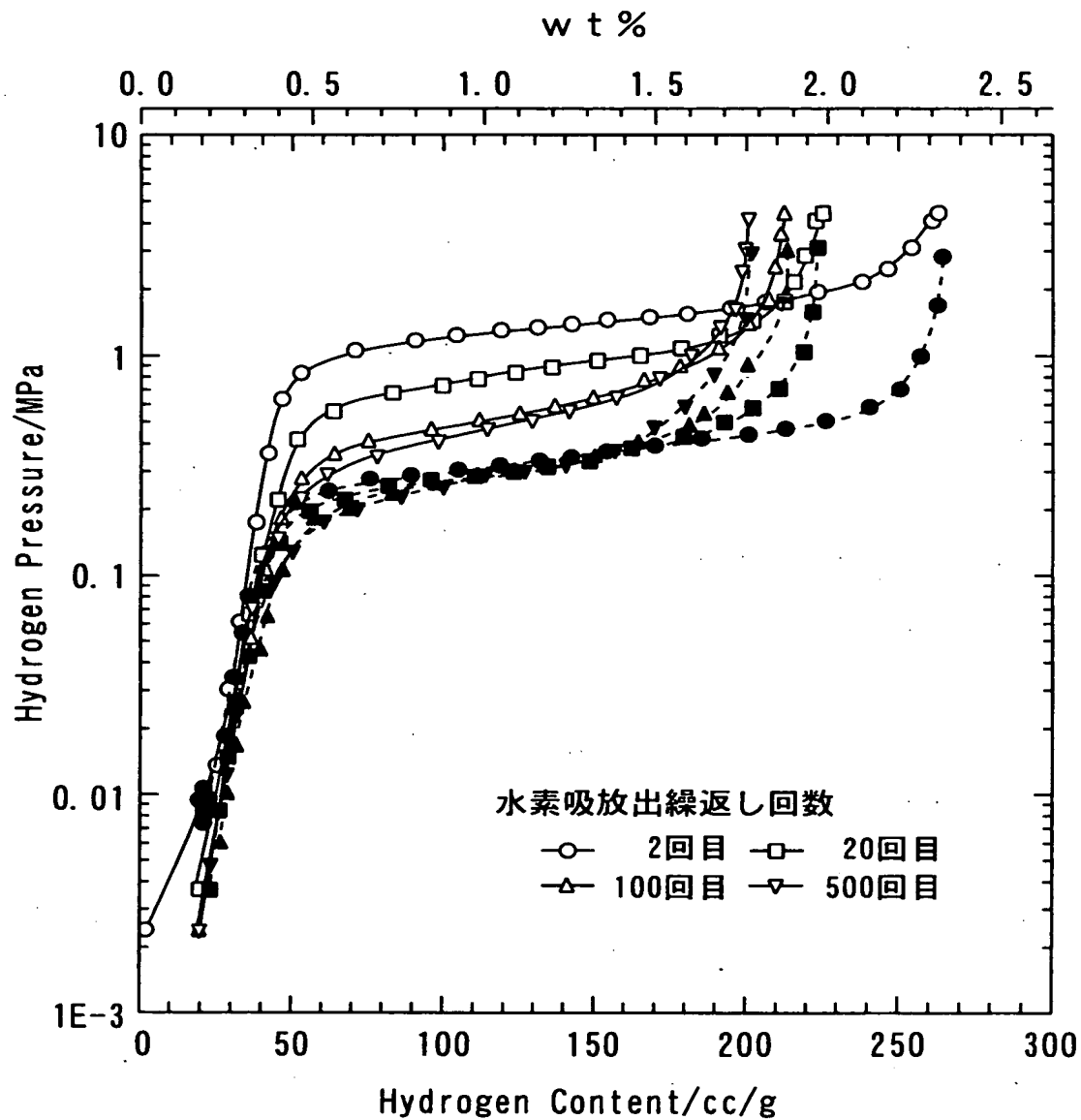
【図 4】



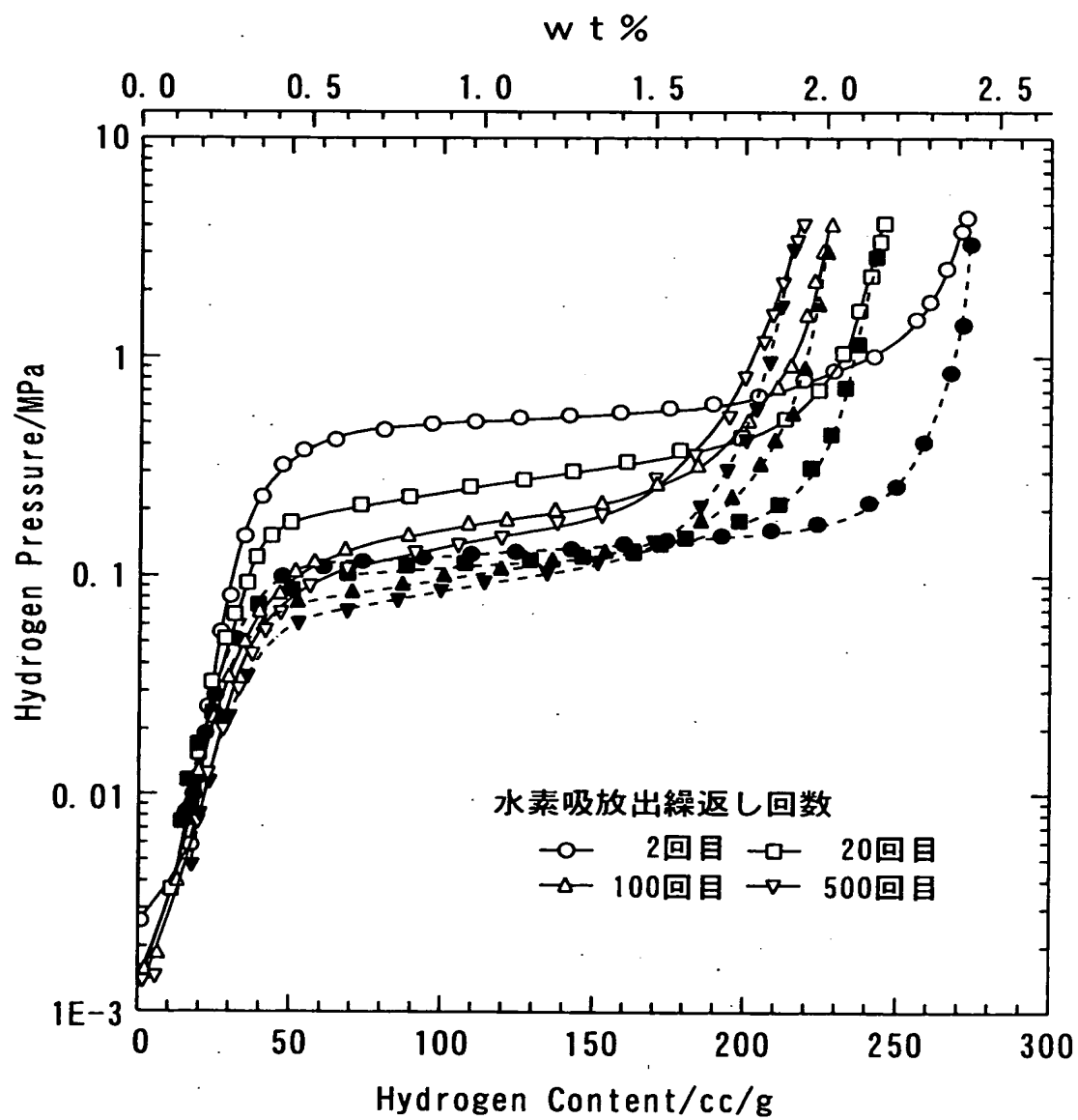
【図5】



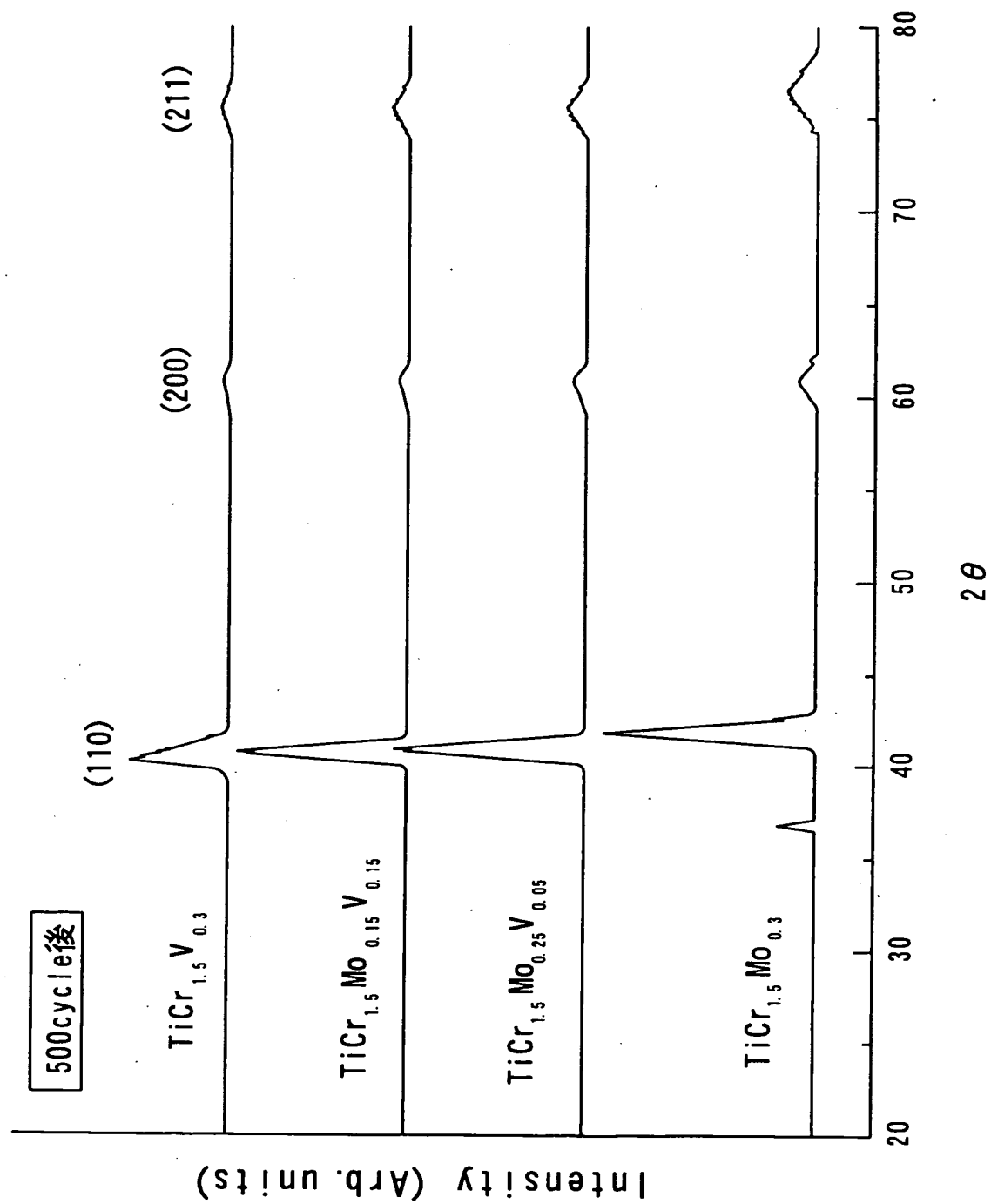
【図 6】



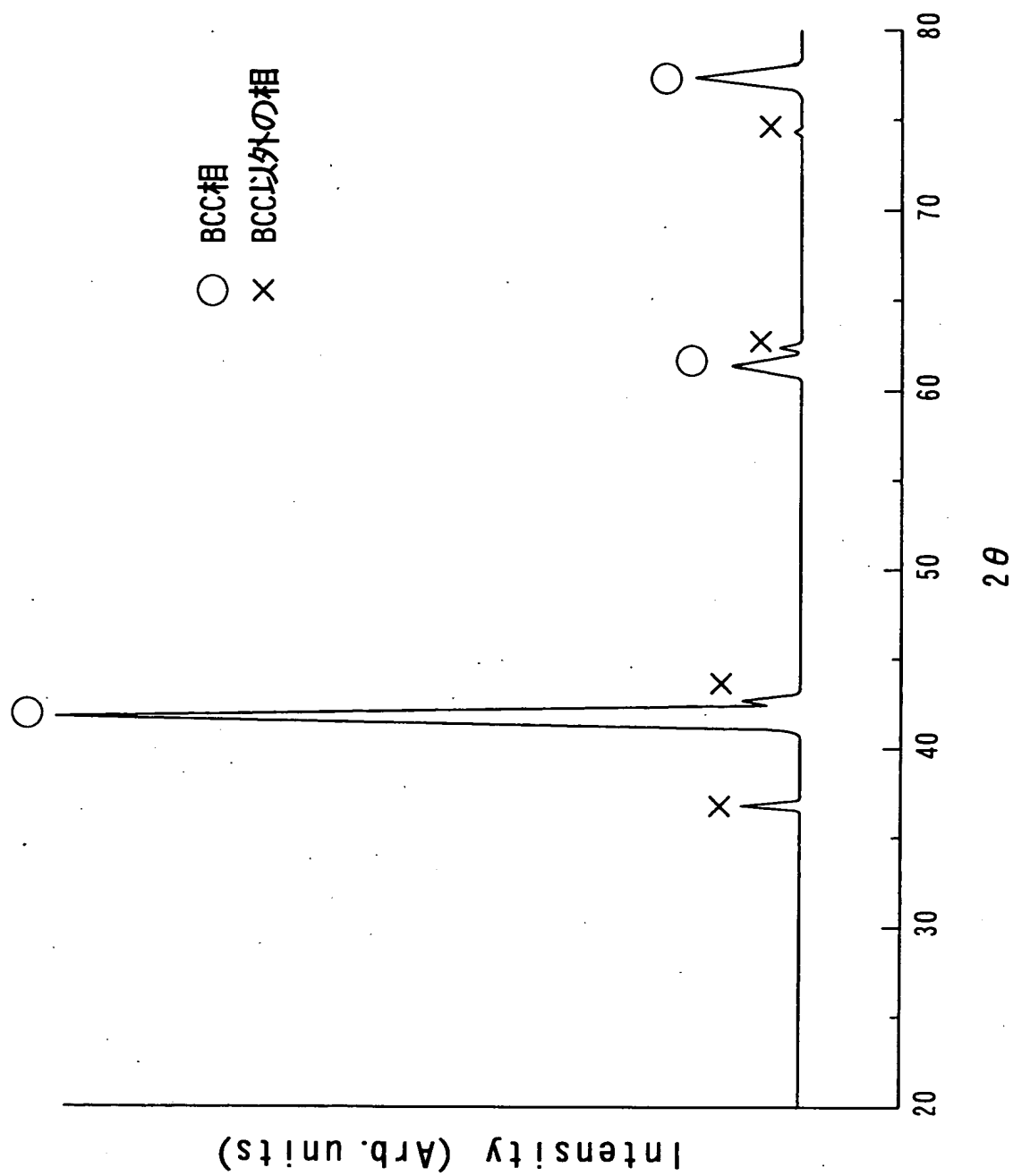
【図 7】



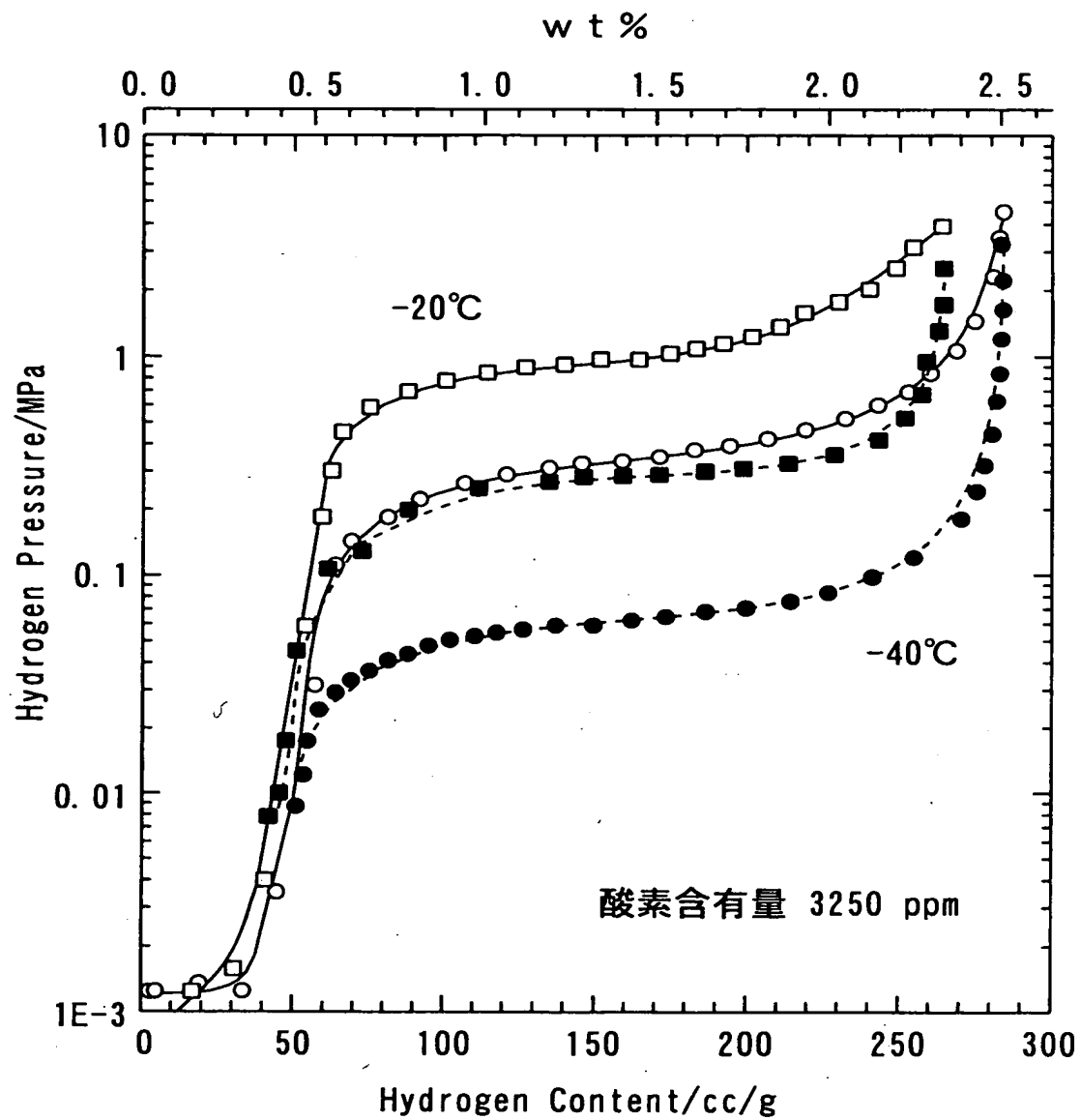
【図8】



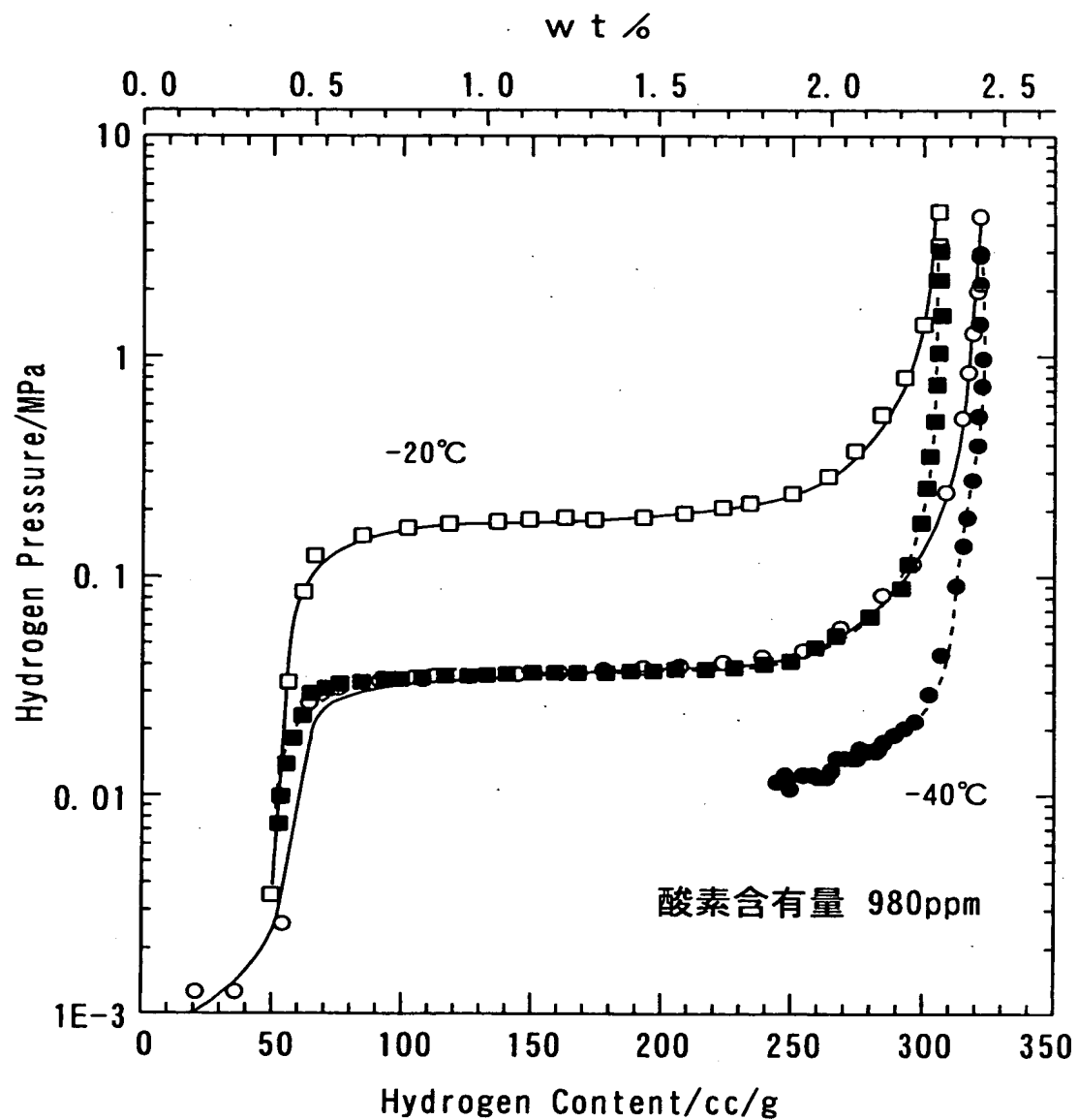
【図9】



【図 10】



【図 11】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高価なVを含有することなく有効水素吸蔵量が高く、さらに耐久性に優れた水素吸蔵合金を提供する。

【解決手段】 $Ti_aCr_bMo_cFe_d$ で表わされる組成を有し、体心立方構造単相または体心立方構造を主相とする結晶構造を有することを特徴とする高容量水素吸蔵合金。 ただし、式中、aは25～45原子量%、bは30～65原子量%、cは5～40原子量%、dは0～15原子量%

上記合金の製造に際し、1200～1500℃で1分～24時間熱処理し、熱処理後、水冷以上で冷却する。

【効果】 種々温度範囲で水素を有効に吸放出でき、プラトー性も良好である上に、耐久性、特に平衡解離圧の変化に対して優れた特性を示す。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004215]

1. 変更年月日 1990年 9月 3日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区有楽町1丁目1番2号
氏 名 株式会社日本製鋼所